

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201110

(P2002-201110A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002.7.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

A 61 K 7/00

識別記号

F I

A 61 K 7/00

デ-マコード(参考)

J 4 C 0 8 3

B

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L. (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願2001-295991(P2001-295991)

(22) 出願日

平成13年9月27日 (2001.9.27)

(31) 優先権主張番号 10059818.8

(32) 優先日 平成12年12月1日 (2000.12.1)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 597109656

クラリアント・ゲゼルシヤフト・ミト・ベ  
シユレンクテル・ハフツング  
ドイツ連邦共和国、65929フランクフル  
ト・アム・マイン、ブリューニングストラ  
ーセ、50

(72) 発明者 マチアス・レッフラー

ドイツ連邦共和国、ニーデルンハウゼン、  
カルルーデンゲスーストラーセ、13

(74) 代理人 100069556

弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 装飾化粧用及び皮膚用剤

(57) 【要約】

【課題】 装飾化粧用及び皮膚用剤。

【解決手段】 本発明の対象は、装飾化粧用及び皮膚用剤において、

A) アクロイルジメチルタウリン酸及びアクロイルジメチルタウレート、

B) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和の非カチオン性コモノマー、

C) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和のカチオン性コモノマー、

D) 場合により1種以上のケイ素含有成分、

E) 場合により1種以上のフッ素含有成分、

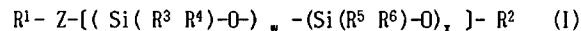
F) 場合により1種以上のマクロモノマーのラジカル共重合によって得られるコポリマー少なくとも1種を含有し、

G) この際上記共重合は場合によりポリマー添加物少なくとも1種の存在下に行われ、

H) 但し、この場合成分A)はグループD)～G)の1つから選ばれた少なくとも1種の成分で共重合される、ことを特徴とする、上記剤である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】装飾化粧用及び皮膚用剤において、  
 A) アクロイルジメチルタウリン酸及びアクロイルジメチルタウレート、  
 B) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和の非カチオン性の場合により架橋するコモノマー——これは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500g/molより小さい分子量を有する——、  
 C) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和のカチオン性コモノマー——これは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500g/molより小さい分子量を有する——、  
 D) 場合により1種以上の少なくとも单官能性の、ラジカル重合が可能であるケイ素含有成分、  
 E) 場合により1種以上の少なくとも单官能性の、ラジカル重合が可能であるフッ素含有成分、  
 F) 場合により1種以上の1回又は多数回オレフィン系不飽和の場合により架橋するマクロモノマー——これはそれぞれ少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、200g/mol以上の数平均分子量を示し、この際マクロモノマーはケイ素含有成分D)又はフッ素含有成分E)ではない——、  
 のラジカル共重合によって得られるコポリマー少なくとも1種を含有し、  
 G) この際に記共重合は場合により200g/mol~10g/molの数平均分子量を有するポリマー添加物少なくとも1種の存在下に行われ、  
 H) 但し、この場合成分A)はグループD)~G)の1つから選ばれた少なくとも1種の成分で共重合される、



(式中、

$R^1$  はビニルー、アリルー、メタアリルー、メチルビニルー、アクリルー、メタクリルー、クロトニルー、セネシオニルー、イタコニルー、マレイニルー、フマリルー又はスチリル基であり、

$Z$  は化学架橋基であり、これは好ましくは $-O-$ 、 $-((C_1 - C_{50})$  アルキレン $) -$ 、 $-((C_6 - C_{30})$  アリーレン $) -$ 、 $-((C_5 - C_8)$  シクロアルキレン $) -$ 、 $-((C_1 - C_{50})$  アルケニレン $) -$ 、 $-$ (ポリプロピレンオキシド)  $n -$ 、 $-$ (ポリエチレンオキシド)  $o -$ 、 $-$ (ポリプロピレンオキシド)  $n$  (ポリエチレンオキシド)  $o -$  (式中、 $n$  及び $o$  は相互に無関係に0~200の数を示し、EO/PO単位の分布は統計学的に又はブロック状であってよい。)、

$-((C_1 - C_{10})$  アルキル $) -$ (Si(OC<sub>H</sub><sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 及び(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) —から選ばれた化学架橋であり、

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び $R^6$  は相互に無関係に $-CH_3$ 、

ことを特徴とする、上記剤。

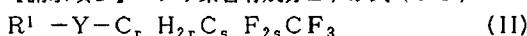
【請求項2】コモノマーB)が、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の塩、不飽和カルボン酸の無水物、炭素原子数1~22の脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコールと不飽和カルボン酸のエステル、開放鎖N-ビニルアミド、3~9員成の環状N-ビニルアミド、アクリル酸のアミド、メタクリル酸のアミド、置換されたアクリル酸のアミド、置換されたメタクリル酸のアミド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、酢酸ビニル、ステレン、アクリルニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルリン酸又はそのエステル又は塩、ビニルスルホン酸又はそのエステル又は塩及び(又は)メタアリルスルホン酸又はそのエステル又は塩である、請求項1記載の剤。

【請求項3】2つのコモノマーC)が、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)、[2-(メタアクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTAC)、[2-(アクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド、[2-メタアクリルアミドエチル]トリメチルアンモニウムクロライド[2-(アクリルアミド)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド、N-メチル-2-ビニルピリジニウムクロライド  
 N-メチル-4-ビニルピリジニウムクロライド  
 ジメチルアミノエチルメタクリレート  
 ジメチルアミノプロビルメタクリルアミド、メタクリロイルエチル-N-オキシド及び(又は)メタクリロイルエチル-ベタインである、請求項1又は2記載の剤。

【請求項4】ケイ素含有成分D)が式(I)

$-O-CH_3$ 、 $-C_6H_5$  又は $-O-C_6H_5$  を示し、 $w$ 、 $x$ は0~500の数を示し、この際 $w$ も $x$ も0より大きくなればならぬ、そして $R^2$  はそれぞれ炭素原子数1~50の飽和又は不飽和の、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族残基又は式 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-N(CH_3)$ 、 $-R^7$  又は基 $-Z-R^1$  (式中、 $Z$  及び $R^1$  は上述に意味を有し、 $R^7$  は式 $-O-Si(CH_3)_3$ 、 $-O-Si(フェニル)_3$ 、 $-O-Si(O-Si(CH_3)_3)_2CH_3$  及び $-O-Si(O-Si(Ph)_3)_2Ph$  を示す。)を示す。)で表わされる化合物である、請求項1ないし3のいずれかに記載の剤。

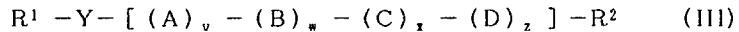
【請求項5】 フッ素含有成分E)が式(II)



[式中、

$R^1$  はビニル系不飽和化合物の群、好ましくはビニルー、アリルー、メタアリルー、メチルビニルー、アクリルー、メタアクリルー、クロトニルー、セネシオニル

ー、イタコニルー、マレイニルー、フマリルー又はスチリル基からの重合可能な官能基であり、  
Yは化学架橋基、好ましくは特に-O-、-C(O)-、-C(O)-O-、-S-、-O-CH<sub>2</sub>-CH(O)-、-CH<sub>2</sub>-OH、-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-、-CH<sub>2</sub>-O-、-O-SO<sub>2</sub>-O-、-O-S(O)-O-、-PH-、-P(CH<sub>3</sub>)-、-PO<sub>3</sub>-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-O-(C<sub>1</sub>~C<sub>50</sub>)アルキル-O-、-O-フェニル-O-、-O-ベンジル-O-、-O-(C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>)シクロアルキル-O-、-O-



(式中、

R<sup>1</sup>はビニル系不飽和化合物の群、好ましくはビニルー、アリルー、メタアリルー、メチルビニルー、アクリルー、メタクリルー、クロトニルー、セネシオニルー、イタコニルー、マレイニルー、フマリルー又はスチリル基からの重合可能な官能基であり、  
Yは化学架橋基、好ましくは-O-、-S-、-C

(O)-、-C(O)-O-、-O-CH<sub>2</sub>-CH(O)-、-CH<sub>2</sub>-OH、-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>O-、-O-SO<sub>2</sub>-O-、-O-SO-O-、-PH-、-P(CH<sub>3</sub>)-、-PO<sub>3</sub>-、-NH-及び-N(CH<sub>3</sub>)-であり、A、B、C及びDは相互に無関係に個別の化学繰り返し単位群、好ましくはアクリラミド、メタクリラミド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、AMPS、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、アクリルニトリル、マレイン酸、酢酸ビニル、スチレン、1,3-ブタジエン、イソブレン、イソブテン、ジエチルアクリラミド及びジイソブロピルアクリラミド、特に好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドに由来するものであり、

v、w、x及びzは相互に無関係に0~500、好ましくは1~30であり、

この際v、w、x及びzの合計は平均≥1であり、そしてR<sup>2</sup>は線状又は分枝状脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族(C<sub>1</sub>~C<sub>50</sub>)炭化水素残基又は-OH、-NH<sub>2</sub>又は-N(CH<sub>3</sub>)であるか又は[-Y-R<sup>1</sup>]である。)で表わされる化合物である、請求項1ないし7のいずれかに記載の剤。

【請求項7】ポリマー添加物G)が、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリロイルジメチルタウリン酸、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルメチルアセトアミド、アクリラミド、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルモルホリド、ヒドロキシメチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)及び(又は)[2-(メタアクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTA)；ポリアルキレングリコール及び(又は)アルキルポリグリコールからのホ

- (C<sub>1</sub>~C<sub>50</sub>)アルケニル-O-、-O-(CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-、-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-及び-O-[CH-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>m</sub>)。-(式中、n、m及びoは相互に無関係に0~200の数を示す。)であり、

r、sは相互に無関係に0~200であってよい化学量論係数である。]で表わされる化合物である、請求項1ないし4のいずれかに記載の剤。

【請求項6】マクロモノマーF)が式(III)

モー又はコポリマーである、請求項1ないし6のいずれかに記載の剤。

【請求項8】共重合が少なくとも1種のポリマー添加物G)の存在下に行われる、請求項1ないし7のいずれかに記載の剤。

【請求項9】コポリマーが架橋されている、請求項1ないし8のいずれかに記載された剤。

【請求項10】コポリマーをモーブタノール中の沈殿重合によって製造する、請求項1ないし9のいずれかに記載の剤。

【請求項11】コポリマーが水溶性又は水膨潤性である、請求項1ないし10のいずれかに記載の剤。

【請求項12】完成された剤に対してコポリマー0.01~1.0重量%を含有する、請求項1~11のいずれかに記載の剤。

【請求項13】顔料を金属酸化物の形で、好ましくは酸化鉄、雲母-酸化鉄、酸化チタン、雲母-酸化チタン、ウルトラマリン、酸化クロムの形で、カチオン性皮膜で変性された顔料の形で、SiO<sub>2</sub>、シリカ、ZnO、カオリン、SiO<sub>2</sub>で変性されたカオリン、ポリテトラフルオロエチレン、ナイロン、タルク、雲母、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンの形で含有する、請求項1~12のいずれかに記載の剤。

【請求項14】メキャップ、ファンデーション、フェイスパウダー、ルージュ、マスカラ、アイシャドウ、アイライナー、口紅、クリーム、毛染め、サンプロテクト剤、ネイルラッカーやカラージェルである、請求項1~13のいずれかに記載の剤。

【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、装飾化粧用及び皮膚用剤に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】装飾用化粧料(装飾化粧剤)は種々の形態で、たとえばパウダー、懸濁液、分散液、クリーム及びジェルの形で使用される。O/W型及びW/O型エマルションとしてのエマルションが好ましい。エマルションは一般にアニオン、非イオン及び(又は)両性乳化剤を用いて製造される。この種の乳化剤はしばしば、特に

長期にわたる、頻繁の使用で皮膚刺激を生じる。O/W型エマルションの場合、水性相用ゲル化剤として、たとえば多四級化合物（ポリクオターニウム：Polyquaterniumverbindungen）が使用される。ゲル相での顔料の吸収力が及びエマルションの微分散性又は安定性が不十分である。化粧用エマルションにとって油中水型エマルションが有利である。というのはこのエマルションは皮膚をなめらかにし、水分を付与する作用を有し、そして皮膚に良好な外観を与えるからである。W/O型エマルション中で、使用される顔料を被覆又はその他の変性によって油相に移行させる。皮膚上での化粧料の十分な付着を達成するために、疎水性膜形成剤、たとえばアルキル化されたビニルビロリドンポリマーを添加する。しかし疎水性膜形成剤は生じる皮脂によって溶解され、それによってこの剤の付着が除かれ、その結果として顔料の所望されない色変化が起こる。

【0003】装飾用化粧料のその他の公知の製造法の場合、水中油型エマルションの外側水相に親水性膜形成剤が添加される。この場合、化粧料の適用前又はその後色が極めて異なるということが欠点である。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】驚くべきことに、本発明者は、アクリルジメチルタウリン酸を主体とする新しい種類のコポリマー——これは同様に増粘剤、コンシスティンサー付与剤、乳化剤、膜形成剤、付着剤、滑剤、分散剤及び（又は）安定剤として使用することができる——が多数の装飾用化粧料の調製に良好に適することを見出した。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】したがって、本発明の対象は装飾化粧用及び皮膚用剤において、

A) アクリルジメチルタウリン酸及びアクリルジメチルタウレート、

B) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和の非カチオン性の場合により架橋するコモノマー——これは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500g/molより小さい分子量を有する——、

C) 場合により1種以上のその他のオレフィン系不飽和のカチオン性コモノマー——これは少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はリン原子を有し、かつ500g/molより小さい分子量を有する——、

D) 場合により1種以上の少なくとも单官能性の、ラジカル重合が可能であるケイ素含有成分、

E) 場合により1種以上の少なくとも单官能性の、ラジカル重合が可能であるフッ素含有成分、

F) 場合により1種以上の1回又は多数回オレフィン系不飽和の場合により架橋するマクロモノマー——これはそれぞれ少なくとも1個の酸素原子、窒素原子、イオ

ウ原子又はリン原子を有し、200g/mol以上の数平均分子量を示し、この際マクロモノマーはケイ素含有成分D又はフッ素含有成分Eではない——、のラジカル共重合によって得られるコポリマー少なくとも1種を含有し、

G) この際上記共重合は場合により200g/mol～10<sup>9</sup>g/molの数平均分子量を有するポリマー添加物少なくとも1種の存在下に行われ、

H) 但し、この場合成分AはグループD～Gの1つから選ばれた少なくとも1種の成分で共重合される、ことを特徴とする、上記剤である。

【0006】本発明のコポリマーは10<sup>3</sup>g/mol～10<sup>9</sup>g/mol、特に好ましくは10<sup>4</sup>～10<sup>7</sup>g/mol、特に好ましくは5×10<sup>4</sup>～5×10<sup>6</sup>g/molの分子量を有するのが好ましい。

【0007】アクリロイルジメチルタウラートは、アクリロイルジメチルタウリン酸（アクリルアミドプロピル-2-メチル-2-スルホン酸）の無機又は有機塩であることができる。そのLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>++</sup>、Ca<sup>++</sup>、Al<sup>+++</sup>及び（又は）NH<sub>4</sub><sup>+</sup>塩が好ましい。同様にそのモノアルキルアンモニウム-、ジアルキルアンモニウム-、トリアルキルアンモニウム-及び（又は）テトラアルキルアンモニウム塩が好ましく、この際アミンのアルキル置換基は相互に無関係に（C<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>）アルキル基又は（C<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>）ヒドロキシアルキル基であることができる。更に、種々のエトキシル化度を有する1～3ヶ所エトキシル化されたアンモニウム化合物も好ましい。上記代表物の2種以上の混合物も本発明の範囲内であることを明記しなければならない。

【0008】アクリロイルジメチルタウリン酸の中和度は0～100%であることができ、80%以上の中和度が特に好ましい。

【0009】コポリマーの全量に対して、アクリロイルジメチルタウリン酸又はアクリロイルジメチルタウラートの含有量は少なくとも0.1重量%、好ましくは20～99.5重量%、特に好ましくは50～98重量%である。

【0010】コモノマーBとして、すべてのオレフィン不飽和、非カチオンモノマーを使用することができ、その反応パラメーターはアクリロイルジメチルタウリン酸及び（又は）アクリロイルジメチルタウラートとの共重合をそれぞれの反応媒体中で可能にする。

【0011】コモノマーBとして、不飽和カルボン酸及びその無水物及び塩、並びに炭素数1～30の脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコールとのエステルが好ましい。

【0012】不飽和カルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、スチロールスルホン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸及びセネシオ酸が特に好

ましい。

【0013】対イオンとして、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、モノアルキルアソニウムー、ジアルキルアソニウムー、トリアルキルアソニウムー及び(又は)テトラアルキルアソニウム基が好ましく、この際アミンのアルキル置換基は相互に無関係に( $\text{C}_1$ — $\text{C}_{22}$ )アルキル基又は3個の( $\text{C}_2$ — $\text{C}_{10}$ )ヒドロキシアルキル基であることができる。

【0014】更に、種々のエトキシル化度を有する1～3ヶ所エトキシル化されたアソニウム化合物を使用することができる。カルボン酸の中和度は0～100%であることができる。

【0015】コモノマーB)として、更に開放鎖N-ビニルアミド、好ましくはN-ビニルホルムアミド(VI FA)、N-ビニルメチルホルムアミド、N-ビニルメチラセトアミド(VIMA)及びN-ビニルアセトアミド；3～9員成の環状N-ビニルアミド(N-ビニルアクタム)、好ましくはN-ビニルビロリドン(NVP)及びN-ビニルカプロラクタム；アクリル酸のアミド、メタクリル酸のアミド、好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド及びN、N-ジイソプロピルアクリルアミド；アルコキシル化されたアクリルー及びメタクリルアミド、好ましくはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリルアミド、ヒドロキシプロピルメタクリルアミド及びコハク酸モノー[2-(メタクリロイルオキシ)-エチルエステル]；N、N-ジメチルアミノメタクリレート；ジエチルアミノメチルメタクリレート；アクリルー及びメタクリルアミドグリコール酸；2-及び4-ビニルビリジン；酢酸ビニル；メタクリル酸グリシドエステル；スチレン；アクリルニトリル；塩化ビニル；ステアリルアクリレート；ラウリルメタクリレート；塩化ビニリデン；及び(又は)テトラフルオロエチレンが好ましい。

【0016】コモノマーB)として、同様に無機酸及びその塩及びエステルが適当である。好ましい酸はビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸、アリルホスホン酸及びメタアリルホスホン酸である。

【0017】コポリマーの全量に対して、コモノマーB)の含有量は0～99.8重量%であり、好ましくは0.5～80重量%、特に好ましくは2～50重量%である。

【0018】コモノマーC)として、カチオン電荷を有するすべてのオレフィン不飽和モノマーが挙げられ、こ



で表わされる成分である。この際 $\text{R}^1$ はビニル系、不饱和化合物の群からの重合可能な官能基であり、この化合物はラジカル重合法でポリマー構造の形成に適する。 $\text{R}^1$ はビニルー、アリルー、メタアリルー、メチルビニル

れは選択された反応媒体中でアクリロイルジメチルタウリン酸又はその塩を用いてコポリマーを生成することができる。この際鎖上に生じるカチオン電荷の分布はランダム、交互、ブロックー及び傾斜状であることができる。カチオンコモンマーC)はカチオン電荷がベタイン構造、両性イオン構造又は無定形構造の形であるもの意味することを示す。

【0019】本発明の範囲のコモノマーC)は、またアミノ官能化された前駆体であり、これはポリマー様反応によってその対応する四級化誘導体(たとえば硫酸ジメチル、塩化メチレンとの反応)、両性イオン誘導体(たとえば過酸化水素との反応)、ベタイン誘導体(たとえばクロロ酢酸との反応)又は無定形誘導体に変えることができる。

【0020】コモノマーC)として、ジアリルジメチルアソニウムクロライド(DADMAC)、[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアソニウムクロライド(MAPTA C)、[2-(アクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアソニウムクロライド、[2-メタクリルアミドエチル]トリメチルアソニウムクロライド

[2-(アクリルアミド)エチル]トリメチルアソニウムクロライド、N-メチル-2-ビニルピリジニウムクロライド

N-メチル-4-ビニルピリジニウムクロライド

ジメチルアミノエチルメタクリレート

ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリロイルエチル-N-オキシド及び(又は)メタクリロイルエチル-ベタインであるのが好ましい。

【0021】コポリマーの全量に対して、コモノマーC)の含有量は0.1～99.8重量%、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%である。

【0022】重合可能なケイ素含有成分D)として、すべての少なくとも1回オレフィン系不飽和の化合物が適当であり、この化合物はそれぞれ選択された反応条件下でラジカル共重合ができる。この場合、生じるポリマー鎖上での個々のケイ素含有モノマーの分布は、必ずランダム行われてはならない。たとえばブロッカー(マルチブロッカー)又は傾斜状構造の形成も本発明の範囲内である。2種以上の種々のケイ素含有代表物の組み合わせも可能である。2種以上の重合活性基を有するケイ素含有成分の使用は分枝状又は架橋された構造の形成を生じる。

【0023】好ましいケイ素含有成分D)は、式(I)ー、アクリルー、メタクリルー、クロトニルー、セネシオニルー、イタコニルー、マレイニルー、フマリルー又はスチリル基であるのが好ましい。反応性末端基 $\text{R}^1$ にケイ素含有ポリマー鎖を結合させるために、適当な化学

架橋Zが必要である。好ましい架橋Zは- $O-$ 、- $((C_1-C_{50})\text{アルキレン})-$ 、- $((C_6-C_{30})\text{アリーレン})-$ 、- $((C_5-C_8)\text{シクロアルキレン})-$ 、- $((C_1-C_{50})\text{アルケニレン})-$ 、- $(\text{ポリプロピレンオキシド})n-$ 、- $(\text{ポリエチレンオキシド})o-$ 、- $(\text{ポリプロピレンオキシド})n$  (ポリエチレンオキシド)o- (式中、n及びoは相互に無関係に0~200の数を示し、EO/PO単位の分布はランダム又はブロック状であってよい。)である。更に架橋Zとして- $((C_1-C_{10})\text{アルキル})-$ 、- $(Si(OC_3H_3)_2)-$ 及び- $(Si(OCH_3)_2)-$ が適当である。ポリマー中心部はケイ素含有繰り返し単位群によって表わされる。

【0024】 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は相互に無関係に- $CH_3$ 、- $O-CH_3$ 、- $C_6H_5$ 又は- $O-C_6H_5$ を示す。

【0025】指標w及びxは化学量論係数を表わし、これは相互に無関係に0~500、好ましくは10~250である。

【0026】鎖上の繰り返し単位群の分布はランダム又

はブロック状、交互に又は傾斜状であってよい。

【0027】 $R^2$ は一方で脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族( $C_1-C_{50}$ )炭化水素残基(線状又は分枝状)を意味するか又は式- $OH$ 、- $NH_2$ 、- $N(CH_3)_2$ 、- $R^7$ 又は構造単位[- $Z-R^1$ ]を意味する。2つの変化可能なZ及び $R^1$ はすでに説明した。 $R^7$ はその他のSi含有基を示す。好ましい $R^7$ は式- $O-Si(CH_3)_3$ 、- $O-Si(\text{フェニル})_3$ 、- $O-Si(O-Si(CH_3)_3)_2CH_3$ 及び- $O-Si(O-Si(Ph)_3)_2Ph$ である。

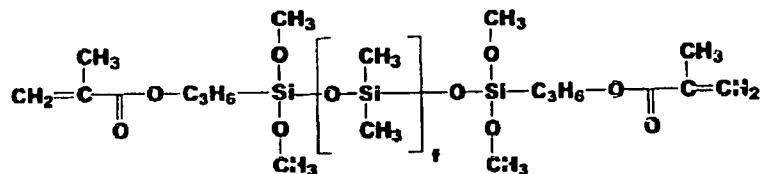
【0028】 $R^2$ が基[- $Z-R^1$ ]の要件である場合、これは生じるポリマー構造を架橋するために使用することができる二官能性モノマーである。

【0029】式(I)はポリマー型分布を有するビニル系官能化された、ケイ素含有ポリマー類を示すばかりか、個別の分子量を有する特定された化合物も示す。

【0030】特に好ましいケイ素含有成分は次のアクリル又はメタクリル変性されたケイ素含有成分である:

【0031】

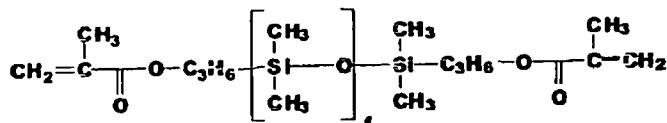
【化1】



メタクリルオキシプロピルジメチルシリル末端ブロックされたポリジメチルシロキサン ( $f=2\sim 500$ )。

【0032】

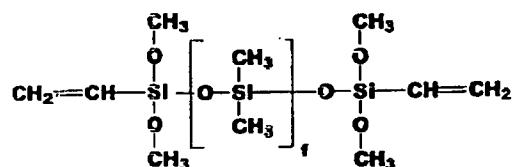
【化2】



メタクリルオキシプロピル末端ブロックされたポリジメチルシロキサン ( $f=2\sim 500$ )。

【0033】

【化3】



ビニルジメチルシリル末端ブロックされたポリジメチルシロキサン ( $f=2\sim 500$ )。

【0034】コポリマーの全量に対して、ケイ素含有成分の含有量は99.9重量%まで、好ましくは0.5~3.0重量%、特に好ましくは1~2.0重量%であることができる。

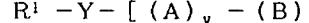
【0035】重合可能なフッ素含有成分E)として、すばべての少なくとも1回オレフィン系不飽和の化合物が適当であり、この化合物はそれぞれ選択された反応条件下でラジカル共重合ができる。この場合、生じるポリマー鎖上での個々のケイ素含有モノマーの分布は、当然ランダムに行われてはならない。たとえばブロッカー(マルチブロッカー)又は傾斜状構造の形成も本発明の範囲内である。2種以上の種々のフッ素含有成分E)の組み合わせも可能である。この際当業者は、単官能性代表物がくし形構造の形成を生じ、これに対して二、三又は多官能性成分E)は少なくとも部分架橋された構造を生じる。

【0036】好ましいフッ素含有成分E)は式 I I  
 $R^1-Y-C_rH_{2r}C_sF_{2s}CF_3$  (II)  
 で表わされるものである。この際 $R^1$ はビニル系不飽和化合物の群からの重合可能な官能基であり、ラジカル重

合法でポリマー構造の構成に適する。R<sup>1</sup> は好ましくはビニルー、アリルー、メタアリルー、メチルビニルー、アクリルー、メタクリルー、クロトニルー、セネシオニルー、イタコニルー、マレイニルー、フマリルー又はスチリル基、特に好ましくはアクリルー及びメタクリル基である。

【0037】フッ素含有基を反応性末端基R<sup>1</sup> に結合させるために、適する化学架橋基Yが必要である。好ましい化学架橋基Yは、-O-、-C(O)-、-C(O)-O-、-S-、-O-CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH<sub>2</sub>OH、-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-、-O-SO<sub>2</sub>-O-、-O-S(O)-O-、-PH-、-P(CH<sub>3</sub>)-、-PO<sub>3</sub>-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-O-(C<sub>1</sub>~C<sub>50</sub>)アルキル-O-、-O-フェニル-O-、-O-ベンジル-O-、-O-(C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>)シクロアルキル-O-、-O-(C<sub>1</sub>~C<sub>50</sub>)アルケニル-O-、-O-(CH(CH<sub>3</sub>)-C(H<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-、-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-及び-O-[CH-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>-。-(式中、n、m及びoは相互に無関係に0~200の数を示し、EO/PO単位の分布はランダム又はブロック状であってよい。)である。r、sは相互に無関係に0~200であってよい化学量論係数である。

【0038】式(I)で表わされる好ましいフッ素含



で表される化合物であることが好ましい。この際R<sup>1</sup> はラジカル重合法でポリマー構造を形成するのに適する、ビニル系不飽和化合物の群からの重合性官能基である。R<sup>1</sup> はビニル、アリル、メタリル、メチルビニル、アクリル(CH<sub>2</sub>=CH-CO-)、メタクリル(CH<sub>2</sub>=C[CH<sub>3</sub>]-CO-)、クロトニル、セネチニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基であるのが好ましい。反応性末端基にポリマー鎖を結合させるために適当な架橋基Yが必要である。好ましい架橋基Yには、-O-、-C(O)-、-C(O)-O-、-S-、-O-CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH<sub>2</sub>OH、-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-、-O-SO<sub>2</sub>-O-、-O-S(O)-O-、-PH-、-P(C(H<sub>3</sub>))-、-PO<sub>3</sub>-、-NH-及び-N(CH<sub>3</sub>)-、特に-O-である。

【0042】マクロモノマーのポリマー中心部分は個別の繰り返し単位群A、B、C及びDによって表される。好ましい繰り返し単位群A、B、C及びDはアクリルアミド、メタクリルアミド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、AMPS、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、アクリルニトリル、マレイ

有成分E)は、パーフルオロヘキシルエタノール-メタクリレート、パーフルオロヘキソイルプロパン-メタクリレート、パーフルオロオクチルエタノール-メタクリレート、パーフルオロオクチルプロパン-メタクリレート、パーフルオロヘキシルエタノリルポリグリコールエーテル-メタクリレート、パーフルオロヘキソイル-プロパン-リル-ポリ[エチレングリコール-コ-プロピレングリコールエーテル]-アクリレート、パーフルオロオクチエタノリル-ポリ[エチルグリコール-ブロックコ-プロピレングリコールエーテル]-メタクリレート、パーフルオロオクチルプロパン-リル-ポリプロピレン-グリコールエーテル-メタクリレートがある。

【0039】フッ素含有成分の重量割合はコポリマーの全量に対して99.9重量%まで、好ましくは0.5~30重量%、特に好ましくは1~20重量%である。

【0040】マクロモノマーF)は1個以上の個別の繰り返し単位群および200g/m<sup>3</sup>以上(数平均分子量を有するを少なくとも1回オレフィン系の官能化されたポリマーである。共重合の際に化学的に異なるマクロモノマーF)の混合物も使用することができる。マクロモノマーは1個以上の繰り返し単位群で構成され、そしてポリマーに特徴的な分子量分布を示すポリマー構造である。

【0041】マクロモノマーF)は式(III)

ン酸、醋酸ビニル、ステレン、1,3-ブタジエン、イソブレン、イソブテン、ジエチルアクリルアミドおよびジイソプロピルアクリルアミドに由来する。

【0043】式(III)中の指數v、w、xおよびzは、繰り返し単位群に関する化学量論係数を表わす。v、w、xおよびzは相互に無関係に0~500、好ましくは1~30であり、これら4つの係数の合計は平均して≥1でなければならない。

【0044】マクロモノマー鎖上の繰り返し単位群の分布は統計的でも、ブロック状でも、交互でもまたは傾斜状でもよい。

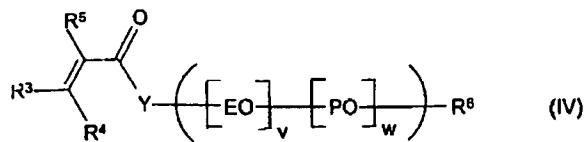
【0045】R<sup>2</sup> は直鎖状または分枝状脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族または芳香族の(C<sub>1</sub>~C<sub>50</sub>)炭化水素残基、OH、-NH<sub>2</sub> または-N(C(H<sub>3</sub>))<sub>2</sub>又は構造単位[-Y-R<sup>1</sup>]である。

【0046】R<sup>2</sup> が[-Y-R<sup>1</sup>]である場合、コポリマーの架橋に適する二官能性マクロモノマーが重要である。

【0047】マクロモノマーF)としては特に式(IV)

【0048】

【化4】



【式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> およびR<sup>6</sup> は相互に無関係に水素又はn-脂肪族、イソ-脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族または芳香族(C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>) 炭化水素残基である。】で表されるアクリル性またはメタクリル性単官能化されたアルキルエトキシレートが特に好ましい。

【0049】R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> がHまたは-CH<sub>3</sub>、特に好ましくはHである。R<sup>5</sup> はHまたは-CH<sub>3</sub> であり、R<sup>6</sup> はn-脂肪族、イソ-脂肪族、オレフィン系、脂環式、芳香脂肪族または芳香族(C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>) 炭化水素残基である。

【0050】v およびwはエチレンオキシド(EO) 及びプロピレンオキシド(PO) に関する化学量論指数である。v およびwは相互に無関係に0~500、好ましくは1~30であり、その際にv およびwの合計は平均して≥1でなければならない。マクロモノマー鎖上のEO-およびPO-単位の分布は統計的でも、ブロック状でも、交互でもまたは傾斜状でもよい。Yは上述の架橋である。

【0051】更に、特に好ましいマクロモノマーF) は、式(IV)にしたがって以下の構造を有する：

| 記号                 | R <sup>1</sup>   | R <sup>4</sup> | R <sup>5</sup>   | R <sup>6</sup> | v  | w |
|--------------------|------------------|----------------|------------------|----------------|----|---|
| (1) LA-030-メタクリレート | H                | H              | -CH <sub>3</sub> | -アクリル          | 3  | 0 |
| (1) LA-070-メタクリレート | H                | H              | -CH <sub>3</sub> | -アクリル          | 7  | 0 |
| (1) LA-200-メタクリレート | H                | H              | -CH <sub>3</sub> | -アクリル          | 20 | 0 |
| (1) LA-250-メタクリレート | H                | H              | -CH <sub>3</sub> | -アクリル          | 25 | 0 |
| (1) T-080-メタクリレート  | H                | H              | -CH <sub>3</sub> | -タク            | 8  | 0 |
| (1) T-080-アクリレート   | H                | H              | H                | -タク            | 8  | 0 |
| (1) LA-250-メタクリレート | H                | H              | -CH <sub>3</sub> | -タク            | 25 | 0 |
| (1) LA-250-クロナート   | -CH <sub>3</sub> | H              | -CH <sub>3</sub> | -タク            | 25 | 0 |
| (1) OC-030-メタクリレート | H                | H              | -CH <sub>3</sub> | -オクチル          | 3  | 0 |

|                         |                  |                  |                  |       |    |    |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------|-------|----|----|
| (1) OC-105-メタクリレート      | H                | H                | -CH <sub>3</sub> | -オクチル | 10 | 5  |
| (1) Behenyl-010-メチルアリール | H                | H                | H                | -ヘニル  | 10 | 0  |
| (1) Behenyl-020-メチルアリール | H                | H                | H                | -ヘニル  | 20 | 0  |
| (1) Behenyl-010-セシオニル   | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | H                | -ヘニル  | 10 | 0  |
| (1) PEG-440-ジアクリレート     | H                | H                | H                | -アクリル | 10 | 0  |
| (1) B-11-50-メタクリレート     | H                | H                | -CH <sub>3</sub> | -ブチル  | 17 | 13 |
| (1) MPEG-750-メタクリレート    | H                | H                | -CH <sub>3</sub> | -メチル  | 18 | 0  |
| (1) P-010-アクリレート        | H                | H                | H                | -フェニル | 10 | 0  |
| (1) O-050-アクリレート        | H                | H                | H                | -オレイル | 5  | 0  |

更に、マクロモノマーF)として(メタ)アクリル酸と8EO単位を有する(C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol<sup>(R)</sup> C-080)

8EO単位を有するC<sub>11</sub>-オキソアルコールポログリコールエーテル(Genapol<sup>(R)</sup> UD-080)

7EO単位を有する(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol<sup>(R)</sup> LA-070)

11EO単位を有する(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol<sup>(R)</sup> LA-110)

8EO単位を有する(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)脂肪アルコールポリグ

リコールエーテル(Genapol<sup>(R)</sup> T-080)  
15EO単位を有する(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol<sup>(R)</sup> T-150)

11EO単位を有する(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol<sup>(R)</sup> T-110)

20EO単位を有する(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol<sup>(R)</sup> T-220)

25EO単位を有する(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol<sup>(R)</sup> T-250)

25EO単位を有する(C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>)脂肪アルコールポリ

グリコールエーテル及び(又は)25EO単位を有するイソ(C<sub>16</sub>~C<sub>18</sub>)脂肪アルコールポリグリコールエーテルとのエステルが適当である。

【0052】Genapol<sup>(R)</sup> 一タイプはClariant社製の生成物である。

【0053】マクロモノマーF)の分子量は200~10<sup>6</sup> g/mo1、好ましくは150~10<sup>4</sup> g/mo1、特に好ましくは200~5000 g/mo1である。

【0054】コポリマーの全量に対して適するマクロモノマーを99.9重量%まで使用することができる。0.5~3.0重量%及び7.0~9.9.5重量%の範囲で使用されるのが好ましい。特に好ましくは5~20重量%及び7.0~9.5重量%の割合である。

【0055】コポリマーとしては少なくとも成分A)、C)及びD)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0056】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)、C)及びE)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0057】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)、C)及びF)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0058】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)、D)及びF)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0059】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)及びF)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0060】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)及びD)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0061】更にコポリマーとしては少なくとも成分A)及びE)を共重合することによって得られるものが好ましい。

【0062】特に好ましい実施態様においては共重合を少なくとも1種類のポリマー性添加物G)の存在下で実施し、その際に添加物G)は本来の共重合の前に重合媒体に全部または一部を溶解して添加する。数種の添加物G)も同様に本発明に従って使用できる。架橋した添加物G)も同様に使用することができる。添加物G)あるいはそれらの混合物も選択された重合媒体に全部または一部だけ溶解しなければならない。本来の重合段階の間に添加物G)は沢山の機能を示す。一方では本来の重合段階の間に、生じるコポリマー中に過剰架橋したポリマー成分が生成されるのを回避し、他方ではグラフト重合の一般的に公知のメカニズムに従って添加物G)はランダムに活性な遊離基によって影響を受ける。このことが、添加物G)次第で多かれ少なかれその大部分をコポリマー中に組み入れさせる。更に適する添加物G)は、

ラジカル重合反応の間に生成するコポリマーの溶液パラメータを、平均分子量を高い値にずらせる程に変えるという性質を有している。添加物G)を添加せずに製造された類似のコポリマーと比較して、添加物G)の添加下に製造されたものは有利にも水溶液状態で著しく高い粘度を示す。

【0063】添加物G)としては水および/またはアルコール、好ましくはテープタノールに可溶なホモおよびコポリマーが好ましい。この場合、コポリマーは2種類より多い色々な種類のモノマーによるものも適する。

【0064】特に有利な添加物G)は、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルビロリドン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリロイルジメチルタウリン酸、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルメチルアセトアミド、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルモルホリド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアムニウムクロリド(DADMAC)および/または[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTA)のホモまたはコポリマー；ポリアルキレングリコールおよび/またはアルキルポリグリコールである。

【0065】添加物G)としてはポリビニルビロリドン(例えばK15<sup>(R)</sup>、K20<sup>(R)</sup>およびK30<sup>(R)</sup>：製造元BASF)、ポリ(N-ビニルホルムアミド)、ポリ(N-ビニルカプロラクタム)およびN-ビニルビロリドン、N-ビニルホルムアミドおよび/またはアクリル酸よりなり部分的にまたは完全に酸化されてもよいコポリマーが特に好ましい。

【0066】添加物G)の分子量は10<sup>2</sup>~10<sup>7</sup> g/mo1、特に0.5×10<sup>4</sup>~10<sup>6</sup> g/mo1であるのが好ましい。

【0067】ポリマー添加物G)の使用量は、共重合の際に使用すべきモノマーの全量に対して0.1~9.0重量%、好ましくは1~2.0重量%、特に好ましくは1.5~1.0重量%である。

【0068】他の好ましい実施態様においては本発明のコポリマーは架橋されている。即ち、このコポリマーは少なくとも2個の重合性ビニル基を持つコモノマーを含有する。

【0069】架橋剤はメチレンビスアクリルアミド；メチレンビスマタクリルアミド；不飽和モノーおよびポリカルボン酸とポリオールとのエステル、特にジアクリレートおよびトリアクリレートあるいは-メタクリレート、特にブタンジオール-およびエチレングリコールジアクリレートあるいは-メタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)およびトリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTM A)；アリル化合物、特にアリル(メタ)アクリレ

ト、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン；リン酸のアリルエステル；および／またはビニルホスホン酸誘導体が好ましい。

【0070】特に有利な架橋剤はトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) である。架橋するコモノマーの重量割合はコポリマーの全量に対して20重量%まで、特に0.05～1.0重量%、中でも0.1～7重量%である。

【0071】重合媒体としては、ラジカル重合反応の関係では不活性の挙動を示しそして中程度又は大きい分子量を生ずるのを有利に容認するすべての有機及び無機溶剤を使用することができる。水；低級アルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、イソ-、s-およびt-ブタノール、特にt-ブタノール；炭素原子数1～30の炭化水素および上記の化合物の混合物を使用するのが好ましい。

【0072】重合反応は常圧あるいは高圧または減圧下で0～150℃、特に10～100℃の温度範囲で行なうのが好ましい。場合によっては重合は保護ガス雰囲気で、好ましくは窒素雰囲気でも実施することができる。

【0073】重合を開始するためにエネルギーの豊富な電磁線、機械エネルギーまたは通常の化学的重合開始剤、例えば有機系過酸化物、例えばベンゾイルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クモールヒドロパーオキシド、ジラウロイルパーオキシドまたはアゾ系開始剤、例えばアゾジイソブチロニトリル (AIBN) を使用することができる。

【0074】同様に無機系過酸化化合物、例えば $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  または  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、場合によってはそれらと還元剤（例えばヒドロ亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、硫酸鉄(II)等）、または還元性成分として脂肪族または芳香族スルホン酸（例えばベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等）を含有するレドックス系との組合せが適する。

【0075】重合媒体として、ラジカル重合反応の関係では不活性の挙動を示し、そして大きい分子量の生成を有利に容認するすべての有機及び無機溶剤を使用することができる。水及び低級、第三アルコール又は炭素原子数1～30の炭化水素を使用するのが好ましい。特に好ましい実施態様において、反応媒体としてt-ブタノールを使用する。上記の有効な溶剤の代表物1種以上から成る混合物も当然のことながら本発明の範囲である。こ

れらは相互に混和され得ない溶剤のエマルションも含む（たとえば水／炭化水素）。原則的に本発明のポリマー構造を生じるすべての反応処理法（溶液重合、乳化法、沈殿法、高圧法、懸濁法、物質重合、、ゲル重合等）が適当である。

【0076】沈殿重合が好ましく、特にt-ブタノール中の沈殿重合が最適である。

【0077】次に本発明の剤の調製に特に適する67個のコポリマーを列挙する。種々のコポリマーN<sub>0</sub>、1～N<sub>0</sub>、67は次の製造法1、2、3及び4にしたがって得られる。

【0078】方法1：これらのポリマーをt-ブタノール中で沈殿重合にしたがって製造することができる。その際、モノマーをt-ブタノール中に予め加え、反応混合物を不活性化し、ついで60℃に加熱した後に適するt-ブタノール可溶性開始剤（好ましくは過酸化ジラウロイル）の添加によって反応を開始する。ポリマーゲルを反応終了（2時間）後溶剤の吸引沪過によって、ついで減圧乾燥によって単離する。

【0079】方法2：これらのポリマーを水中でゲル重合法にしたがって製造することができる。その際、モノマーを水に溶解させ、反応混合物を不活性化し、ついで65℃に加熱した後に適する開始剤（好ましくは $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）1種以上の添加によって反応を開始する。ついでポリマーゲルを粉碎し、乾燥後ポリマーを単離する。

【0080】方法3：これらのポリマーを水中で乳化重合法にしたがって製造することができる。その際モノマーを水／有機溶剤（好ましくはシクロヘキサン）から成る混合物中で乳化剤の存在下に乳化し、反応混合物を $\text{N}_2$ を用いて不活性化し、ついで80℃に加熱した後に適する開始剤（好ましくは $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）1種以上の添加によって反応を開始する。ついでポリマーエマルションを蒸発濃縮し（シクロヘキサンが水の共沸剤として働く）、それによってポリマーを単離する。

【0081】方法4：これらのポリマーを有機溶剤（好ましくはトルエン、たとえばt-アルコール）中で溶液法にしたがって製造することができる。その際モノマーを溶剤中に予め添加し、反応混合物を不活性化し、ついで70℃に加熱した後に適する開始剤（好ましくは過酸化ジラウロイル）1種以上の添加によって反応を開始する。ついでポリマーを溶剤の蒸発によって、ついで減圧乾燥によってポリマーを単離する。

【0082】

架橋していない、疎水性側鎖を有するポリマー：

| No. | 組成                          | 製造法 |
|-----|-----------------------------|-----|
| 1   | 95g AMPS, 5g Genapol T-080  | 1   |
| 2   | 90g AMPS, 10g Genapol T-080 | 1   |
| 3   | 85g AMPS, 15g Genapol T-080 | 1   |
| 4   | 80g AMPS, 20g Genapol T-080 | 1   |
| 5   | 70g AMPS, 30g Genapol T-080 | 1   |
| 6   | 50g AMPS, 50g Genapol T-080 | 3   |
| 7   | 40g AMPS, 60g Genapol T-080 | 3   |
| 8   | 30g AMPS, 70g Genapol T-080 | 3   |
| 9   | 20g AMPS, 80g Genapol T-080 | 3   |
| 10  | 60g AMPS, 60g BB10          | 4   |
| 11  | 80g AMPS, 20g BB10          | 4   |
| 12  | 90g AMPS, 10g BB10          | 3   |
| 13  | 80g AMPS, 20g BB10          | 1   |
| 14  | 80g AMPS, 20g Genapol LA040 | 1   |

架橋した、疎水性側鎖を有するポリマー：

| No. | 組成   | 製造法 |
|-----|--|-----|
| 15  | 80g AMPS, 20g Genapol LA040, 0.6g AMA          | 1   |
| 16  | 80g AMPS, 20g Genapol LA040, 0.8g AMA          | 1   |
| 17  | 80g AMPS, 20g Genapol LA040, 1.0g AMA          | 1   |
| 18  | 628.73gAMPS, 120.45g Genapol T-250, 6.5g TMPTA | 2   |
| 19  | 60g AMPS, 40g BB10, 1.9g TMPTA                 | 4   |
| 20  | 80g AMPS, 20g BB10, 1.4g TMPTA                 | 4   |
| 21  | 90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA                 | 4   |
| 22  | 80g AMPS, 20g BB10, 1.9g TMPTA                 | 4   |
| 23  | 60g AMPS, 40g BB10, 1.4g TMPTA                 | 4   |

架橋した、疎水性側鎖を有するグラフトポリマー：

| No | 組成  | 製造法 |
|----|---|-----|
| 24 | 95g AMPS, 5g BB10, 1.9g TMPTA, 1g ポリ-NVP  | 1   |
| 25 | 90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA, 1g ポリ-NVP | 1   |
| 26 | 85g AMPS, 15g BB10, 1.9g TMPTA, 1g ポリ-NVP | 1   |
| 27 | 90g AMPS, 10g BB10, 1.9g TMPTA, 1g ポリ-NVP | 1   |

架橋していない、ケイ素含有基を有するポリマー：

| No. | 組成                        | 製造法 |
|-----|---------------------------|-----|
| 28  | 80g AMPS, 20g Silvet 867, | 1   |
| 29  | 80g AMPS, 50g Silvet 867, | 4   |

架橋した、ケイ素含有基を有するポリマー：

| No. | 組成                                   | 製造法 |
|-----|--------------------------------------|-----|
| 30  | 80g AMPS, 20g Silvet 867, 0.5g MRA   | 4   |
| 31  | 80g AMPS, 20g Silvet 867, 1.0g MBA   | 1   |
| 32  | 60g AMPS, 40g Y-12867, 0.95g AMA     | 1   |
| 33  | 80g AMPS, 20g Y-12867, 0.95g AMA     | 1   |
| 34  | 90g AMPS, 10g Y-12867, 0.95g AMA     | 1   |
| 35  | 60g AMPS, 40g Silvet 7280, 0.95g AMA | 1   |
| 36  | 80g AMPS, 20g Silvet 7280, 0.95g AMA | 1   |
| 37  | 90g AMPS, 10g Silvet 7280, 0.95g AMA | 1   |
| 38  | 60g AMPS, 40g Silvet 7608, 0.95g AMA | 1   |
| 39  | 80g AMPS, 20g Silvet 7608, 0.95g AMA | 1   |
| 40  | 90g AMPS, 10g Silvet 7608, 0.95g AMA | 1   |

架橋していない、疎水性側鎖を有し及びカチオン性基を有するポリマー：

| No. | 組成  | 製造法 |
|-----|---|-----|
| 41  | 87.5g AMPS, 7.5g Genapol T-110, 5g DADMAC | 2   |
| 42  | 40g AMPS, 10g Genapol T-110, 45g メタクリルアミド | 2   |
| 43  | 55g AMPS, 40g Genapol LA040, 5g Quat      | 1   |
| 44  | 75g AMPS, 10g BB10, 6.7g Quat             | 1   |

架橋した、疎水性側鎖を有し及びカチオン性基を有するポリマー：

| No. | 組成  | 製造法 |
|-----|---|-----|
| 45  | 60g AMPS, 20g Genapol T-80, 10g Quat, 10g HEMA    | 1   |
| 46  | 75g AMPS, 20g Genapol T-250, 5g Quat, 1.4g TMPTA  | 1   |
| 47  | 75g AMPS, 20g Genapol T-250, 10g Quat, 1.4g TMPTA | 1   |
| 48  | 75g AMPS, 20g Genapol T-250, 20g Quat, 1.4g TMPTA | 1   |

フッ基含有基を有するポリマー：

| No. | 組成   | 製造法 |
|-----|--|-----|
| 49  | 94g AMPS, 2.02g Fluowet AC 600                   | 1   |
| 50  | 80g AMPS, 20g ハーフオロカチルオキシカルボリセリンメタクリレート、1gSpan80 | 3   |

フッ基含有基を有するグラフトポリマー：

| No. | 組成  | 製造法 |
|-----|---|-----|
| 51  | 80g AMPS、10g Fluowet AC 600、5g ポリ-NVP           | 1   |
| 52  | 70g AMPS、8g ハーフオロカチルオキシカルボリセリンメタクリレート、5g ポリ-NVP | 4   |

## 多官能性ポリマー

| No. | 組成   | 製造法 |
|-----|--|-----|
| 53  | 80g AMPS, 10g Genapol LA070, 10g Silvet 7608, 1.8g TMPTA   | 1   |
| 54  | 70g AMPS, 5g N-ビニルホムアミド, 15g Genapol T-250-メタクリート, 10g Quat, 10g ポリ-NVP  | 4   |
| 55  | 80g AMPS, 5g N-ビニルホムアミド, 5g Genapol O-150-メタクリート, 10g DADMAC, 1.8g TMPTA, 8g ポリ-N-ビニルホムアミド   | 2   |
| 56  | 70g AMPS, 5g N-ビニルビロドン, 15g Genapol T-250-メタクリート, 10g Quat, 10g ポリ-NVP   | 1   |
| 57  | 60g AMPS, 10g Genapol-BE-020-メタクリート, 10g Genapol T-250-メタクリート, 20g Quat, 1g Span 80  | 1   |
| 58  | 60g AMPS, 20g MPEG-750-メタクリート, 10g メタクリルオキシルジメチコン, 10g ハーフメオロオキシルボリエチレンジリコール-メタクリート, 10g ポリ[N-ビニルカブロラクタム-コ-アクリル酸](10/90)   | 1   |
| 59  | 80g AMPS, 5g N-ビニルホムアミド, 5g Genapol O-150-メタクリート, 10g DADMAC, 1.8g TMPTA   | 1   |
| 60  | 70g AMPS, 10g Genapol T-250-メタクリート, 5g N-メチル-4-ビニルビロジニウムクロライド, 2.5g Silvet Y-12867, 2.5g ハーフメオロヘキシルボリエチレンジリコール-メタクリート, 10g ポリエチレンジリコールジメタクリート, 4g ポリ[N-ビニルカブロラクタム] | 1   |
| 61  | 10g AMPS, 20gアクリルアミド, 30g N-2-ビニルビロドン, 20 Silvet 7608, 10g メタクリルオキシルジメチコン, 10g Fluowet AC812   | 3   |
| 62  | 60g AMPS, 10g DADMAC, 10g Quat, 10g Genapol-LA250-クロナート, 10g メタクリルオキシルジメチコン, 7g ポリ[アクリル酸-コ-N-ビニルホムアミド]   | 1   |
| 63  | 50g AMPS, 45g Silvet 7608, 1.8g TMPTA, 8g ポリ[N-ビニルホムアミド]   | 1   |
| 64  | 20g AMPS, 10g Genapol T110, 35g MAA, 30gHEMA, 5g DADMAC  | 4   |
| 65  | 20g AMPS, 80g BB10, 1.4g TMPTA   | 1   |

|    |   |   |
|----|---|---|
| 66 | 7.5g AMPS, 20g BB10, 6.7g Quat, 1.4g TMPTA                        | 1 |
| 67 | 35g AMPS, 60g アクリルアミド, 2g VIFA, 2.5g ピニコ体スルホ酸, 27% Fluowet EA-600 | 4 |

## 反応成分の化学表示:

|                           |  |
|---------------------------|--|
| AMPS                      | アクリロイルジメチルタウラート、選択的にNa塩又はNH <sub>4</sub> 塩。                                |
| Genapol (R) T-080         | 8 EO単位を有する (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> ) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル          |
| Genapol (R) T-110         | 11 EO単位を有する (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> ) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル         |
| Genapol (R) T-250         | 25 EO単位を有する (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> ) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル         |
| Genapol (R) LA-040        | 4 EO単位を有する (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> ) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル          |
| Genapol (R) LA-070        | 7 EO単位を有する (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> ) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル          |
| Genapol (R) O-150メタクリレート  | 15 EO単位を有する (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> ) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル メタクリレート |
| Genapol (R) LA-250 クロトナート | 25 EO単位を有する (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> ) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル クロトナート  |
| Genapol (R) T-250メタクリレート  | 25 EO単位を有する (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> ) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル メタクリレート |
| Genapol (R) T-250アクリレート   | 25 EO単位を有する (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> ) 脂肪アルコールポリグリコールエーテル メタクリレート |
| BB10(R)                   | ポリオキシエチレン (10) ベヘニルエーテル  |
| TMPTA                     | トリメチロールプロパントリアクリレート  |
| ポリ-NVP                    | ポリ-N-ビニルピロリドン  |
| Silvet(R) 867             | シロキサンポリアルキレンオキシドコポリマー  |
| MBA                       | メチレンビスーアクリルアミド   |
| AMA                       | アリルメタクリレート   |
| (R) Y-12867               | シロキサンポリアルキレンオキシドコポリマー  |
| Silvet(R) 7608            | ポリアルキレンオキシド- 変性されたヘプタメチルトリシロキサン  |
| Silvet(R) 7280            | ポリアルキレンオキシド- 変性されたヘプタメチルトリシロキサン  |
| DADMAC                    | ジアリルジメチルーアンモニウムクロライド   |
| HEMA                      | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート  |
| Quat                      | 2- (メタクリロイルオキシ) エチルメチルアンモニウムクロライド  |
| Fluowet (R) AC600         | パーフルオロアルキルエチルアクリレート  |
| Span(R) 80                | ソルビタンエステル  |

好ましい実施態様において、コポリマーは水溶性又は水膨潤性である。  
 【0083】コポリマーを他のポリマーで上述の任意に実施可能なグラフト化することは、水性系で視覚的に透明なゲルをもたらす特別なポリマー形態の生成物を生じる。グラフトのないコポリマーの潜在的欠点は水溶液状態で多かれ少なかれ著しく白濁していることである。これは、合成の間に生じそして水中に不十分にしか膨潤し

ないで存在する、従来には避けることができない未架橋ポリマー成分に起因している。これによって、その大きさが可視光線の波長より明らかに大きくそしてそれ故に白濁の原因になる、光を散乱する粒子が発生する。上記の任意に実施可能なグラフト反応によって過剰架橋したポリマー成分の発生が慣用の技術に比較して明らかに低減されるかまたは完全に回避される。

【0084】上述の任意に実施可能なカチオン電荷並びにケイ素-、フッ素またはリン原子をコポリマー中の組み入れが、化粧料において特に感覚的性質および流動性を有するポリマーをもたらす。感覚的性質および流動性の改善には付けたままにする製品として、特にエマルジョンの場合に使用する際に望まれる。

【0085】コポリマーは架橋した形でも、架橋していない形でも有利な性質を示す。架橋した系は例えば乳化能力及び分散能力及びエマルジョン安定性に関して卓越したプロフィール特性を示す一方で、特に四級化されたフッ素-及びケイ素含有同族体を用いることによって本発明の剤の良好な感覚の、なめらかな作用を達成することができる。特に好ましくはコポリマーが過剰の皮脂を、本発明の剤の同時の持続性付着作用を働かせながら吸収することである。

【0086】コポリマーは水性又は水性-アルコール性ベースの化粧用及び皮膚用剤に水中油型及び油中水型エマルジョン及び懸濁液、マイクロエマルジョンの形で、並びにラッカー、パウダー及びペースト中で滑剤及び付着剤として使用することができる。この場合コポリマーの混合物も使用することができる。

【0087】本発明の剤は、好ましくは0.01～10重量%、とくに好ましくは0.1～5重量%、更に好ましくは0.5～3重量%のコポリマーを含有する。

【0088】本発明の剤はその他の助剤および添加物として顔料及びその他の粉末状物質、油物質(Oelkoerper)、乳化剤および共乳化剤、カチオン性ポリマー、膜形成剤、酸化防止剤、光保護物質、UV光線保護フィルター、脱臭剤、抗菌剤、加脂剤、水分付与剤、安定剤、発育有効物質、グリセリン、保存剤、真珠光沢剤、芳香物質、溶剤、乳白剤、その他の増粘剤及び分散剤、さらに蛋白誘導体、たとえばゼラチン及びコラーゲン加水分解物、天然及び合成ベースのポリペプチド、卵黄、レシチン、ラノリン、ラノリン誘導体、脂肪アルコール、シリコーン、清涼剤、たとえば酢酸メチル、角質溶解-及び角質軟化作用物質、酵素及びキャリヤー物質を含有する。

【0089】顔料として、金属酸化物、好ましくは酸化鉄、雲母-酸化鉄、酸化チタン、雲母-酸化チタン、ウルトラマリン、酸化クロム、並びにカチオン性皮膜で変性された顔料、たとえば国際特許出願公開第00/12053号明細書及び欧州特許第504066号明細書に記載されている顔料が適する。更にSiO<sub>2</sub>、シリカ、

ZnO、カオリン、SiO<sub>2</sub>で変性されたカオリン、ポリテトラフルオロエチレン、ナイロン、タルク、雲母、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、天然有機化合物、たとえばカプセル封入又は非カプセル封入穀物デンプン及びこれらの混合物を使用することができる。

【0090】油物質は室温(25°C)で液状であるすべての脂肪物質を示す。

【0091】したがって油相は、好ましくは次の油類から選ばれた油1種以上を包含する：揮発性又は非揮発性、線状、分枝状又は環状、場合により有機的に変性されたシリコーン油；フェニルシリコーン；シリコーン樹脂及びゴム；鉱物油、たとえばパラフィン油又はワセリン油；動物性油、たとえばバーヒドロスクワレン、ラノリン；植物性油、たとえば液状トリグリセリド、たとえばひまわり油、トウモロコシ油、大豆油、米油、ホホバ油、バブースク(Babassu)油、ヒヨウタン油、ブドウ種子油、ごま油、ウォールナッツ油、杏油、マカデミア油、アボガド油、甘扁桃油、はなたねつけばな油、ヒマシ油、カプリル/カプリン酸のトリグリセリド、オリーブ油、落花生油、菜種油、及びやし油；合成油、たとえばバーセリン油、イソパラフィン、線状及び(又は)分枝状脂肪アルコール及び脂肪酸エステル、有利には炭素原子数6～18、好ましくは8～10のゲルペアルコール；線状及び分枝状(C<sub>6</sub>～C<sub>13</sub>)脂肪酸と線状(C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>)脂肪アルコールとのエステル；線状及び分枝状(C<sub>6</sub>～C<sub>13</sub>)カルボン酸と線状(C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>)脂肪アルコールとのエステル；線状(C<sub>6</sub>～C<sub>18</sub>)脂肪酸と分枝状アルコール、好ましくは2-エチルヘキサノールとのエステル、線状及び分枝状脂肪酸と多価アルコール(たとえばジメルジオール及びトリメルジオール)及び(又は)ゲルペアルコールとのエステル；(C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>)脂肪酸を主体とするトリグリセリド；エステル、たとえばジオクチルアジペート、ジイソプロピルダイマー、ジリネオアート；プロピレングリコール/-ジカプリラート又はロウ、たとえばミツロウ、パラフィンロウ又はミクロロウ、場合により親水性ロウ、たとえばセチルステアリルアルコールとの組み合わせ物；フッ素化及び過フッ素化油；フッ素化シリコーン油；上記化合物の混合物。

【0092】非イオン化O/W共乳化剤として、好ましくはエチレンオキシド0～30モル及び(又は)プロピレンオキシド0～5モルと炭素原子数8～22の線状脂肪アルコールとの、炭素原子数12～22の脂肪酸との、アルキル基が炭素原子数8～15のアルキルフェノールとの及びソルビタンエステル又はソルビトールエステルとの付加生成物；エテレンオキシド0～30モルとグリセリンとの付加生成物の(C<sub>12</sub>～C<sub>18</sub>)脂肪酸モノー及びジエステル；炭素原子数6～22の飽和及び不飽和脂肪酸のグリセリンモノー及びジエステル及びソルビタンモノー及びジエステル及び場合によりそのエチレン

オキシド付加生成物；エチレンオキシド 15~60 モルとヒマシ油及び（又は）硬化されたヒマシ油との付加生成物；ポリオール、特にポリグリセリンエステル、たとえばポリグリセリンポリリシノール酸エステル及びポリグリセリンポリ-1,2-ヒドロキシステアリン酸エステルが適当である。同様にこれらの種類の物質から成る化合物の混合物も適当である。

【0093】イオン化共乳化剤としてたとえばアニオン乳化剤、たとえばモノー、ジー又はトリーリン酸エステル、しかもまたカチオン乳化剤、たとえばモノー、ジー又はトリーアルキルクオート (alkylquat) 及びこれらのポリマー誘導体が適する。

【0094】カチオンポリマーとして、INC I-表示 “ポリクオターニウム (Polyquaternium)” で表わされる公知の、ポリクオターニウム-31、ポリクオターニウム-16、ポリクオターニウム-24、ポリクオターニウム-7、ポリクオターニウム-22、ポリクオターニウム-39、ポリクオターニウム-28、ポリクオターニウム-2、ポリクオターニウム-10、ポリクオターニウム-11、並びにポリクオターニウム-37 & mineral oil & PPG trideceth (Salcare SC95)、PVP-ジメチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、グア (Gua r)-ヒドロキシプロピルトリアンモニウムクロライド、並びにアルギン酸ナトリウム及びアルギン酸アンモニウムを使用する。同様に、適当なカチオンポリマーはたとえばカチオンセルロース誘導体；カチオンデンプン；ジアルキルアンモニウム塩とアクリルアミドのコポリマー；四級化されたビニルピロリドン/ビニルイミダゾールポリマー；ポリグリコールとアミンの縮合生成物；四級化されたコラーゲンポリペプチド；四級化された小麦ペプチド；ポリエチレンimin；カチオン性シリコンポリマー、たとえばアミドメチコーン；アジピン酸及びジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミンのコポリマー；ポリアミノポリアミド及びカチオン性キチング誘導体、たとえばキトサンである。

【0095】適当なシリコーン化合物は、たとえばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状シリコーン及びアミノー、脂肪酸ー、アルコールー、ポリエーテルー、エポキシー、フルオロー及び（又は）アルキル変性されたシリコーン化合物、並びにポリアルキルシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン及びポリエーテルシロキサンーコポリマー——たとえば米国特許 5 104 645 号明細書及びこれに引用された文献中に記載されている——であり、これらは室温で液状でも、樹脂状でも存在することができる。

【0096】適当な膜形成剤は、使用目的に応じて、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸の塩、水溶性ポリウレタン、たとえば C<sub>10</sub>-ポリカルバミルポリグリセロールエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロ

リドン、ーコポリマー、たとえばビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー、水溶性アクリル酸ポリマー/コポリマー又はそのエステル又は塩、たとえばアクリル/メタクリル酸の部分エステルコポリマー及び脂肪アルコールのポリエチレングリコールエーテル、たとえばアクリレート/ステアレス-20-メタクリレートコポリマー、水溶性セルロース、たとえばヒドロキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、水溶性クオターニウム、ポリクオターニウム、カルボキシビニルポリマー、たとえばカルボマー (Carbomere) 及びその塩、ポリサッカライド、たとえばポリデトキシトロース及びグルカンである。

【0097】酸化防止剤としてたとえばスーパーオキシドジムスター、トコフェロール (ビタミン E) 及びアスコルビン酸 (ビタミン C) が適当である。

【0098】UV フィルターとして、たとえば 4-アミノ安息香酸、3-(4'-トリメチルアンモニウム) ベンジリデン-ボラン-2-オン-メチルスルファート、3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキシルサリチラート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン；2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸及びそのカリウムー、ナトリウムー及びトリエタノールアミン塩；3, 3'-(1, 4-フェニレンジメチル) ビス-(7, 7-ジメチル-2-オキソビシクロ [2. 2. 1] -ヘプタン-1-メタンスルホン酸及びその塩；1-(4-t-ブチルフェニル)-3-(4-メトキシフェニル) プロパン-1, 3-ジオン；3-(4'-スルホ) -ベンジリデン-ボラン-2-オン及びその塩；2-シアノ-3, 3-ジフェニル-アクリル酸-(2-エチルヘキシルエステル) ；N-[2(及び4)-(2-オキソボラン-3-イリデンメチル) ベンジル] -アクリルアミド；4-メトキシ-ケイヒ酸-2-エチル-ヘキシルエステル；エトキシル化されたエチル4-アミノ-ベンゾアート；4-メトキシ-ケイヒ酸-1-ソアミルエステル；2, 4, 6-トリス-[p-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル) アニリノ]-1, 3, 5-トリアジン；2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(2-メチル-3-(1, 3, 3, 3-テトラメチル-1-(トリメチルシリルオキシ) -ジシロオキサニル) プロピル) フェノール；オクチルメトキシシンナマート；4, 4' - [(6-[4-((1, 1-ジメチルエチル) -アミノ-カルボニル) フェニルアミノ]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-イル) ジイミノ] ビス-(安息香酸-2-エチルヘキシルエステル) ；3-(4'-メチルベンジリデン) -D, L-カンファー；3-ベンジリデン-カンファー；サリチル酸-2-エチルヘキシルエステル；4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル；ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンソフェノン-5-スルホン酸 (スルイソベンゾヌ

ム) (Sulisobenzonum) 並びにそのナトリウム塩及び(又は)4-イソプロピルベンジルサリチラートが適當である。

【0099】加脂剤として好ましくはポリエトキシル化されたラノリン誘導体、レシチン誘導体、ポリオール脂肪酸エステル、モノグリセリド及び脂肪酸アルカノールアミドを使用する。この場合、後者は同時に泡安定剤として使用される。

【0100】水分付与物質として、たとえばイソプロピルパルミート、グリセリン及び(又は)ソルビトールを使用することができる。

【0101】発育有効物質はたとえば植物抽出物及びビタミン複合体を意味する。

【0102】保存剤としてたとえばフェノキシエタノール、ジアゾリジニル尿素、パラベン、ペンタンジオール又はソルビン酸が適當である。

【0103】真珠光沢成分として、脂肪酸モノアルカノールアミド、脂肪酸ジアルカノールアミド、アルキレングリコールのモノエステル又はジエステル、特にエチレングリコール及び(又は)プロピレングリコール又はこれと高級脂肪酸、たとえばバルミチン酸、ステアリン酸及びベヘン酸とのオリゴマー、グリセリンとカルボン酸とのモノエステル、脂肪酸又はその塩が最適である。平均3個のグリコール単位を有するエチレングリコールジステアラート及び(又は)ポリエチレングリコールジステアラートが特に好ましい。

【0104】脱臭物質として、たとえばアラントイン及びビスアボロールを好ましくは0.0001~1.0重量%の量で使用することができる。

【0105】抗カビ有効物質として、ケトコナゾール、オキシコナゾール、テルビナフィン、ビフォナゾール、ブトコナゾール、クロコナゾール、クロトリマゾール、エコナゾール、エニルコナゾール、フェンチコナゾール、イソコナゾール、ミコナゾール、スルコナゾール、チオコナゾール、フルコナゾール、イトラコナゾール、テルコナゾール、ナフチフィン及びテルビナフィン、Zn-ビレチオン及びオクゾピラックスが適當である。

【0106】増粘剤及び分散剤として、炭素原子数14~22、特に16~22の脂肪酸のエチレングリコールエステル、特にモノ-及びジエチレングリコールジステアラートが適當である。同様にステアリンモノエタノールアミド、ステアリンジエタノールアミド、ステアリンイソプロパノールアミド、ステアリンモノエタノールアミドステアラート、ステリルステアラート、セチルパラミタート、グリセリルステアラート、ステアルアミドジエタノールアミドジステアラート、ステアルアミドモノエタノールアミドステアラート、N,N-ジヒドロカルビ

ルー(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)アミド安息香酸及びその可溶性塩、N,N-ジヒドロカルビル(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)アミド安息香酸及びその可溶性塩及びN,N-ジ(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)アミド安息香酸及びその誘導体が適當である。更に、ポリアクリレート及びカルボマー(Carbomere)、特にアクリルアミドアルキルスルホン酸及びN-ビニルカルボン酸アミドをベースとする水溶性又は水溶性コポリマーが特に適當である。

【0107】可溶化剤として原則的に1価又は多価アルコール及びエトキシル化されたアルコールが適當である。炭素原子数1~4のアルコール、たとえばエタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール及びイソブタノール、グリセリン及びこれらの混合物を使用するのが好ましい。相対分子量2000以下のポリエチレングリコールが好ましい。45重量%までの量で相対分子量200~600を有するポリエチレングリコール及び0.5~1.5重量%の量で相対分子量400~600を有するポリエチレングリコールが特に好ましい。その他の適する溶剤はたとえばトリアセチン(グリセリントリアセタート)及び1-メトキシ-2-プロパノールである。

【0108】安定剤として脂肪酸の金属塩、たとえばステアリン酸マグネシウム、アルミニウム及び(又は)一亜鉛を使用することができる。

【0109】本発明の剤は、手入れ添加物として通常のセラミド、擬似セラミド、脂肪酸-N-アルキルポリヒドロキシアルキルアミド、コレステリン、コレステリン脂肪酸エステル、脂肪酸、トリグリセリド、セレブロンド、ホスホリピド及び同様な物質と混合することができる。

【0110】本発明の剤はpH値を通常2~12、好ましくは3~8の範囲で有する。

【0111】本発明の剤は、種々の化粧用及び皮膚用調合物であることができる。特にメーキャップ、ファンデーション、フェースパウダー、ルージュ、マスカラ、アイシャドウ、アイライナー、口紅、クリーム、毛染め、サンプロテクト剤、ネイルラッカー及びカラージェルである。

【0112】次の例及び使用例は、本発明を詳細に説明するものであって、本発明はこれによって限定されるものではない(すべてのパーセント記載は重量%である)。例中で使用されるコポリマーは上記の特に好ましいコポリマーNo.1~67の代表物である。その製造は、それぞれの好ましい開始剤及び溶剤の使用下に例中に記載した方法1, 2, 3又は4にしたがって行われる。

【0113】

例1: 化粧ベース  
SiO<sub>2</sub> で変性されたカオリン  
コポリマーNo. 66

2.5%

0.4%

|  |         |
|--|---------|
| グリセレス(Glycereth) - 26                      | 4. 0%   |
| シリカ  | 1. 0%   |
| ジC <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> アルキルマラート | 11. 0%  |
| 酸化鉄  | 1. 25%  |
| 酸化チタン                                      | 5. 0%   |
| ネオペンチルグリコールジヘプタノアート                        | 3. 0%   |
| ジエチレングリコールジオクタノアート/ジイソノナノアート               | 3. 5%   |
| トリデシルネオペンタノアート                             | 2. 0%   |
| 酢酸トコフェロール                                  | 0. 2%   |
| ミリスチルラクタート                                 | 2. 0%   |
| シクロメチコン & ジメチコノール                          | 1. 0%   |
| ポルフィリジウム クルエンタム 抽出物                        | 5. 0%   |
| 香油   | 0. 4%   |
| 保存剤  | 0. 5%   |
| 脱イオン水                                      | 全量 100% |

製造：油相を80℃に加熱し、顔料をグリセレス-25  
又はPEG8に添加する。同様に水を80℃に加熱し、  
AMP S-コポリマーを添加し、2つの相を8000U  
【0114】

## 例2：サンプロテクト含有化粧用ファンデーション

|   |         |
|---|---------|
| PEG8又はグリセレス-25                                | 4. 0%   |
| コポリマー No. 41                                  | 0. 4%   |
| 酸化鉄   | 1. 25%  |
| 酸化チタン   | 5. 0%   |
| 酢酸トコフェロール                                     | 0. 2%   |
| ジC <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> アルキルオクタノアート | 18. 0%  |
| シクロメトキシシンナマート                                 | 7. 0%   |
| 保存剤   | 0. 5%   |
| 脱イオン水   | 全量 100% |

製造：油相を80℃に加熱し、顔料をグリセレス-25  
又はPEG8に添加する。同様に水を80℃に加熱し、  
ポリクオターニウムを添加し、2つの相を8000U/  
分で乳化する。その後生成物を徐々の攪拌下(約200  
U/分)に通気し、約60℃でオクチルメトキシシンナ  
マートを添加し、ついで徐々に冷却する。  
【0115】

## 例3：マスカラ

|  |        |
|--|--------|
| ポリビニルピロリドン                               | 4. 0%  |
| コポリマー No. 67                             | 0. 2%  |
| グリセレス-25                                 | 2. 0%  |
| トリエタノールアミン 99%                           | 2. 4%  |
| マグネシウム-アルミニウムシリケート                       | 1. 0%  |
| タルク                                      | 1. 0%  |
| 小麦胚芽油                                    | 1. 0%  |
| PVP/エイコセン コポリマー                          | 2. 0%  |
| 酸化鉄                                      | 12. 0% |
| 水素添加されたポリイソブテン                           | 0. 2%  |
| セテアリアルコール                                | 0. 1%  |
| ステアリン酸                                   | 4. 0%  |
| カルナウバ                                    | 4. 0%  |
| ソルビタンセスキオレアート                            | 1. 3%  |
| ミツロウ                                     | 4. 0%  |
| C <sub>18</sub> -C <sub>36</sub> トリグリセリド | 8. 5%  |
| レシチン                                     | 1. 0%  |

|           |         |
|-----------|---------|
| 酢酸トコフェロール | 0. 2%   |
| 保存剤       | 0. 7%   |
| 脱イオン水     | 全量 100% |

製造：ゲル及びポリマーを水相に分散させる。ついで顔  
う。  
料を分散させる。エマルションの仕上げを85°Cで行  
【0116】

## 例4：メーキャップ

|                        |         |
|------------------------|---------|
| A シクロメチコン              | 20. 00% |
| シクロメチコンとのコポリマー N o. 32 | 9. 00%  |
| B 酸化チタン                | 8. 33%  |
| 酸化鉄、黄色                 | 1. 35%  |
| 酸化鉄、赤色                 | 0. 26%  |
| 酸化鉄、黒色                 | 0. 06%  |
| 酸化亜鉛                   | 5. 00%  |
| C フェニルベンズイミダゾールスルホン酸   | 5. 20%  |
| 脱イオン水                  | 1. 80%  |
| トリエタノールアミン             | 3. 00%  |
| ポリソルベート-20             | 0. 05%  |
| 脱イオン水                  | 全量 100% |
| D メチルパラベン              | 0. 50%  |
| E シリカ                  | 1. 00%  |

製造：Bを攪拌下に室温でAに添加し、ついでC、つい  
でD及びEを均一混合物に添加する。

## フロントページの続き

(72)発明者 ロマン・モルシュホイザー  
ドイツ連邦共和国、マインツ、ヤコブ  
ニッコラウス-ヴェーク、4

Fターム(参考) 4C083 AA082 AA112 AA122 AB171  
AB172 AB211 AB231 AB232  
AB241 AB242 AB431 AB432  
AB441 AB442 AC072 AC242  
AC342 AC352 AC372 AC392  
AC402 AC422 AC442 AC482  
AC542 AC852 AD021 AD022  
AD042 AD071 AD072 AD091  
AD092 AD131 AD151 AD152  
AD162 AD172 AD572 AD662  
BB21 CC01 CC03 CC11 CC12  
CC13 CC14 CC19 CC28 CC36  
DD41 FF01